

Maki et al.  
Filed 2/25/04  
Q 79995-  
2 of 3

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年    5 月 1 9 日  
Date of Application:

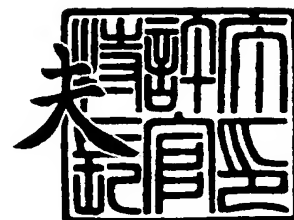
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 3 9 9 1 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 1 3 9 9 1 1 ]

出 願 人            住友化学工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    2 月    5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 6 6 8 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155612

【提出日】 平成15年 5月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01F 7/20

【発明者】

    【住所又は居所】 新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 真木 一

【発明者】

    【住所又は居所】 新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 竹内 美明

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100113000

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中山 亨

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100119471

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 榎本 雅之

    【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微粒  $\alpha$  アルミナの製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$\alpha$  アルミナ前駆体および種晶粒子を含み、種晶粒子の含有量が酸化物換算で  $\alpha$  アルミナ前駆体および種晶粒子の合計量 100 質量部あたり 25 質量部以上である粉末混合物を焼成することを特徴とする微粒  $\alpha$  アルミナの製造法。

【請求項 2】

$\alpha$  アルミナ前駆体がアルミニウム加水分解生成物である請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 3】

種晶粒子がコランダム型金属酸化物粒子である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】

水に  $\alpha$  アルミナ前駆体および種晶粒子が溶解または分散された水性混合物から水を除去して前記粉末混合物を得る、請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 5】

600℃以上 1000℃以下の温度で焼成する請求項 1 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は微粒  $\alpha$  アルミナの製造法に関し、詳しくは、より微細な微粒  $\alpha$  アルミナの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

微粒  $\alpha$  アルミナは、主結晶相が  $\alpha$  相であるアルミナ [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ] の微細な粒子であって、例えば透光管などのような焼結体を製造するための原材料として広く用いられている。かかる微粒  $\alpha$  アルミナには、強度に優れた焼結体を得られる点で、高  $\alpha$  化率であると共に、より微細なものが求められている。

【0003】

かかる微粒  $\alpha$  アルミナの製造法として、特許文献 1 [特開昭 62-128918 号公報] には、 $\alpha$  アルミナ前駆体および種晶粒子を含み、種晶粒子の含有量が酸化物換算で  $\alpha$  アルミナ前駆体と種晶粒子との合計量 100 質量部に対して 5 質量部未満の混合物を焼成する方法が開示されている。

【0004】

【特許文献 1】 特開昭 62-128918 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、かかる従来の製造法で得られる微粒  $\alpha$  アルミナは、粒子径が決して十分に小さいものであるとはいえなかった。

【0006】

そこで本発明者は、より粒子径の小さい微粒  $\alpha$  アルミナを製造し得る方法を開発するべく鋭意検討した結果、より多くの種晶粒子を使用すると、得られる微粒  $\alpha$  アルミナの粒子径が小さくなることを見出し、本発明に至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、 $\alpha$  アルミナ前駆体および種晶粒子を含み、種晶粒子の含有量が酸化物換算で  $\alpha$  アルミナ前駆体および種晶粒子の合計量 100 質量部あたり 25 質量部以上である粉末混合物を焼成することを特徴とする微粒  $\alpha$  アルミナの製造法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の製造法では、 $\alpha$  アルミナ前駆体および種晶粒子を含む粉末混合物を焼成する。

【0009】

粉末混合物に含まれる  $\alpha$  アルミナ前駆体は、焼成することによって  $\alpha$  アルミナとなる化合物であって、例えばアルミニウム塩、アルミニウムアルコキシド、遷移アルミナ、水酸化アルミニウム、アルミニウム加水分解生成物などが挙げられる。

## 【0010】

アルミニウム塩として通常は、アルミニウムの無機塩が挙げられ、具体的には硝酸アルミニウム、硝酸アンモニウムアルミニウムなどのアルミニウム硝酸塩、アルミニウム明礬、炭酸アルミニウム、炭酸アンモニウムアルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸アンモニウムアルミニウムなどが挙げられる。また、アルミニウムの有機塩も挙げられ、具体的には、蓚酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウムなどが挙げられる。

## 【0011】

アルミニウムアルコキシドとしては、例えばアルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウム *s*-ブトキシド、アルミニウム *t*-ブトキシドなどが挙げられる。

## 【0012】

遷移アルミナとしては、例えば結晶相が  $\gamma$  相、 $\chi$  相、 $\theta$  相、 $\rho$  相、 $\kappa$  相などである  $\gamma$  アルミナ、 $\chi$  アルミナ、 $\theta$  アルミナ、 $\rho$  アルミナ、 $\kappa$  アルミナなどが挙げられる。

## 【0013】

水酸化アルミニウムとしては、例えばギブサイト、ペーマイト、擬ペーマイト、バイヤライト、ノルストランダイド、ダイアスポアなどのような結晶質の水酸化アルミニウムのほか、非晶質の水酸化アルミニウムなどが挙げられる。

## 【0014】

アルミニウム加水分解生成物としては、例えば水溶性のアルミニウム化合物を水と反応させて加水分解することによって得られるものが挙げられる。

## 【0015】

水溶性アルミニウム化合物としては、例えば上記したと同様のアルミニウム塩などが挙げられる。かかる水溶性アルミニウム化合物を水中で加水分解するには、例えば水に水溶性アルミニウム化合物を溶解させてアルミニウム化合物水溶液を得ればよい。水溶性アルミニウム化合物水溶液におけるアルミニウム化合物の濃度は、アルミニウム換算で通常は  $0.01 \text{ mol/L}$  以上飽和濃度以下である。

用いるアルミニウム化合物水溶液においてアルミニウム化合物は完全に溶解していることが好ましく、このため、アルミニウム化合物水溶液の水素イオン濃度  $pH$  は通常 2 以下であり、通常は 0 以上である。

#### 【0016】

アルミニウム化合物水溶液は、少なくとも焼成温度で揮発するか、消失する溶媒を含有していてもよい。かかる溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどのアルコールをはじめとする極性有機溶媒、四塩化炭素、ベンゼン、ヘキサンなどの非極性有機溶媒などの有機溶媒が挙げられる。

#### 【0017】

かかるアルミニウム化合物水溶液中で水溶性アルミニウム化合物を加水分解することで、この水溶液に含まれるアルミニウム化合物が加水分解されてアルミニウム加水分解生成物が生成する。水溶性アルミニウム化合物を加水分解するには、通常は塩基を加えればよい。塩基としては、例えばアンモニアなどのような金属成分を含まないものが用いられる。アンモニアを用いる場合には、ガス状で吹き込んで加えてもよいが、アンモニア水溶液として加えることが好ましい。アンモニア水溶液を用いる場合、その濃度は通常アルミニウム換算で  $0.01 \text{ mol/L}$  以上飽和濃度以下である。

#### 【0018】

加える塩基の量は、アルミニウム化合物水溶液の  $pH$  が 3 以上となる程度であればよく、例えば水素イオン計 ( $pH$  メーター) を用いて水素イオン濃度を測定しながら  $pH$  が 3 以上となるまで塩基を加えればよい。また、 $pH$  を測定できない程度まで塩基を大過剰に加えてもよいが、ネッキングの少ない微粒  $\alpha$  アルミナが容易に得られる点では、 $pH$  が 5 を超えないように塩基を加えることが好ましい。

#### 【0019】

加水分解温度は通常は水溶液の凍結温度以上の温度、好ましくは  $0^\circ\text{C}$  以上で行なわれ、通常は  $100^\circ\text{C}$  以下で行なわれるが、ネッキングの少ない微粒  $\alpha$  アルミナが容易に得られる点で、 $60^\circ\text{C}$  以下で行なわれることが好ましい。

## 【0020】

塩基を加えた後、十分に加水分解させるために、加水分解温度を、例えば1時間以上通常は72時間以下程度保持してもよい。

## 【0021】

水溶液中でアルミニウム化合物を加水分解することで、水およびアルミニウム加水分解物を含む加水分解混合物を得る。アルミニウム加水分解物は通常、水に不溶であるので、かかる加水分解混合物において、アルミニウム加水分解物はゾル状もしくはゲル状となっているか、あるいは沈殿物として沈殿している。

## 【0022】

かくして得られた加水分解生成物は通常、加水分解後の反応混合物から取り出すことなく、そのまま用いられる。

## 【0023】

$\alpha$  アルミナ前駆体としては、非晶質アルミナを経由して  $\alpha$  アルミナとなるもの、例えばアルミニウム加水分解生成物、アルミニウム塩などが好ましく用いられる。

## 【0024】

種晶粒子としては通常、金属の化合物が用いられ、具体的には、例えばアルミナ、酸化鉄、酸化クロムなどのような金属酸化物の粒子が用いられる。金属酸化物は、結晶型がコランダム型であるコランダム型金属酸化物であることが好ましい。コランダム型金属酸化物としては、例えば  $\alpha$  アルミナ、 $\alpha$  酸化鉄、 $\alpha$  酸化クロムなどのような結晶水の無いものが挙げられ、目的とする微粒  $\alpha$  アルミナと同じ金属成分である点で、 $\alpha$  アルミナが好ましい。かかる種晶粒子の粒子径は通常  $0.01\ \mu\text{m}$  以上  $0.5\ \mu\text{m}$  以下程度であり、好ましくは  $0.05\ \mu\text{m}$  以上である。種晶粒子の BET 比表面積は、好ましくは  $12\ \text{m}^2/\text{g}$  以上  $150\ \text{m}^2/\text{g}$  以下程度、さらに好ましくは  $15\ \text{m}^2/\text{g}$  以上である。

## 【0025】

種晶粒子の使用量は、酸化物換算で、 $\alpha$  アルミナ前駆体および種晶粒子の合計使用量 100 質量部あたり 25 質量部以上であり、通常は 50 質量部以下程度である。



## 【0026】

かかる粉末混合物は、 $\alpha$  アルミナ前駆体の粉末と種晶粒子とを混合して得ればよい。水を用いることなく  $\alpha$  アルミナ前駆体と種晶粒子とをそのまま混合する乾式混合により混合してもよいが、水に  $\alpha$  アルミナ前駆体および種晶粒子が溶解または分散された水性混合物から水を除去して、 $\alpha$  アルミナ前駆体および種晶粒子を含む粉末混合物を得る、いわゆる湿式混合により混合することが、 $\alpha$  アルミナ前駆体と種晶粒子とを均一に混合することが容易である点で、好ましい。

## 【0027】

湿式混合により混合する場合、水性混合物における水の含有量は、 $\alpha$  アルミナ前駆体および種晶粒子の合計量 1 質量部あたり通常 0.5 質量部以上、好ましくは 1 質量部以上であり、通常 10 質量部以下、好ましくは 5 質量部以下である。

## 【0028】

$\alpha$  アルミナ前駆体としてアルミニウム加水分解生成物を用いる場合、加水分解後の反応混合物には、水とアルミニウム加水分解生成物が含まれているので、これをそのまま用いればよい。

## 【0029】

種晶粒子は、水と  $\alpha$  アルミナ前駆体とを混合してから加えてもよいし、水に予め加えておいてもよい。また、アルミニウム加水分解生成物を得る際に、アルミニウム化合物水溶液に予め加えておいてもよい。種晶粒子は、予め水に分散させておいてから添加してもよい。

## 【0030】

水性混合物から水を除去するには、例えば水を揮発させて蒸発乾固すればよい。水は通常の方法、例えば凍結乾燥法、真空乾燥法などの通常の方法で揮発させることができる。水を揮発させる際の温度は通常 100℃ 以下である。

## 【0031】

また、通常の前駆体操作によって水を濾別したのち濾過残渣を乾燥する方法により、水を除去してもよい。濾過温度は通常 100℃ 以下である。濾過後の前駆体残渣は風乾により乾燥してもよいし、加熱して乾燥してもよい。乾燥温度は通常 100℃ 以下である。乾燥は大気中で行なわれてもよいし、窒素ガスなどの不活性ガ

ス中で行なわれてもよいし、減圧下に行なわれてもよい。

#### 【0032】

かくして水性混合物から水を除去することで、 $\alpha$  アルミナ前駆体がそのまま、あるいは水と反応しながら析出して、種晶粒子を含む粉末混合物が得られる。

#### 【0033】

本発明の製造法では、かかる粉末混合物を焼成する。粉末混合物は、得られる微粒  $\alpha$  アルミナの  $\alpha$  化率が高くなり易い点で、通常は 600℃ 以上、好ましくは 700℃ 以上であり、BET 比表面積が大きくなり易い点で、通常は 1000℃ 以下、好ましくは 950℃ 以下で焼成する。焼成時間は、 $\alpha$  化率の点で通常は 10 分以上、好ましくは 30 分以上であり、通常は 24 時間以下、好ましくは 10 時間以下である。

#### 【0034】

焼成は、大気中に行なわれてもよいし、窒素ガス、アルゴンガスなどのような不活性なガス雰囲気下に行なわれてもよく、雰囲気中の水蒸気分圧を低く維持しながら行なわれてもよいが、本発明の製造法では、ハロゲンガス、ハロゲン化水素ガスなどの活性ガスが実質的に存在しない雰囲気下、例えば大気中、不活性ガス雰囲気中で焼成することが好ましい。

#### 【0035】

焼成は、例えば管状電気炉、箱型電気炉、トンネル炉、遠赤外線炉、マイクロ波加熱炉、シャフト炉、反射炉、ロータリー炉、ローラーハース炉などの通常の焼成炉を用いて行なうことができる。焼成は回分式で行なってもよいし、連続式で行なってもよい。また静置式で行なってもよいし、流動式で行ってもよい。

#### 【0036】

かくして、目的の微粒  $\alpha$  アルミナが得られるが、かかる微粒  $\alpha$  アルミナは、粒子径が小さく、高い  $\alpha$  化率であると共に大きな BET 比表面積を示し、例えば粒子径は 10 nm 以上 60 nm 以下程度、 $\alpha$  化率は 90% 以上、好ましくは 95% 以上で、BET 比表面積は 15 m<sup>2</sup>/g 以上 150 m<sup>2</sup>/g 以下である。

#### 【0037】

得られた微粒  $\alpha$  アルミナは、粉碎されてもよい。微粒  $\alpha$  アルミナを粉碎するには

、例えば振動ミル、ボールミル、ジェットミルなどをの媒体粉碎機を用いることができる。また、得られた微粒 $\alpha$ アルミナは分級してもよい。

#### 【0038】

かくして得られた微粒 $\alpha$ アルミナは、例えば $\alpha$ アルミナ焼結体を製造するための原材料として有用である。 $\alpha$ アルミナ焼結体は、例えば切削工具、バイオセラミクス、防弾板などの高強度を要求されるものが挙げられる。ウェハーハンドラーなどの半導体製造用装置部品、酸素センサーなどの電子部品も挙げられる。ナトリウムランプ、メタルハライドランプなどを構成する透光管も挙げられる。排ガスなどの気体に含まれる固形分除去、アルミニウム溶湯の濾過、ビールなどの食品の濾過等に用いられるセラミクスフィルター、燃料電池において水素を選択的に透過させるためのセラミクスフィルターも挙げられる。触媒担体として用いることもできる。また、得られた微粒 $\alpha$ アルミナを原材料の一つとして用いて、導電性焼結体、熱伝導性焼結体などを製造するための原材料としても用いることもできる。

#### 【0039】

得られた微粒 $\alpha$ アルミナは、粉末のままで、通常の微粒 $\alpha$ アルミナと同様に、塗布型磁気メディアの塗布層に添加されてヘッドクリーニング性、体磨耗性を向上させるための添加剤として用いることができる。トナーとして用いることもできる。樹脂に添加するフィラーとして用いることもできる。また、研磨材として用いることもでき、例えば水などの溶媒に分散させたスラリーとし、半導体CMP研磨、ハードディスク基板などの研磨などに用いることができるし、テープ表面にコーティングして研磨テープとして、ハードディスク、磁気ヘッドなどの精密研磨などに用いることができる。化粧品などに用いることもできる。ブレーキライニングなどに添加されて用いられる摩擦材として用いることもできる。触媒担体として用いることもできる。

#### 【0040】

##### 【発明の効果】

本発明の製造法によれば、粒子径がより小さい微粒 $\alpha$ アルミナを容易に製造することができる。

## 【0041】

## 【実施例】

以下、実施例によって本発明をより詳細に説明するが、本発明はかかる実施例によって限定されるものではない。

## 【0042】

なお、各実施例で得た微粒 $\alpha$ アルミナの $\alpha$ 化率は、粉末X線回折装置を用いて得た微粒 $\alpha$ アルミナの回折スペクトルから、 $\alpha$ 相(012)面のピーク強度と $\theta$ 相(440)面のピーク強度とから、式(1)

## 【数1】

$$\alpha \text{ 化率} = I_{\alpha(012)} / (I_{\alpha(012)} + I_{\theta(440)}) \times 100 (\%) \cdots (1)$$

[式中、 $I_{\alpha(012)}$ は $\alpha$ 相(012)面のピーク強度を、

$I_{\theta(440)}$ は $\theta$ 相(440)面のピーク強度をそれぞれ示す。]

により算出した。BET比表面積は、比表面積測定装置を用いて窒素吸着法により求めた。平均一次粒子径は、微細 $\alpha$ アルミナの透過電子顕微鏡写真に写った任意の粒子20個以上について、個々の一次粒子の定方向最大径を測定し、測定値の数平均値として求めた。

## 【0043】

## 実施例1

## 〔種晶スラリーの製造〕

BET比表面積 $16.0 \text{ m}^2/\text{g}$ で粒子径約 $100 \text{ nm}$ の $\alpha$ アルミナ粒子(種晶粒子)20質量部を硝酸水溶液( $\text{pH}=4$ )80質量部に添加し分散させた後、アルミナビーズ(直径 $2 \text{ mm}$ )350gを充填したボールミルを用いて3時間かけて湿式分散させて、種晶スラリーを得た。

## 【0044】

〔微粒 $\alpha$ アルミナの製造〕

硝酸アルミニウム九水和物 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ (和光純薬工業製、特級、粉末状)375.13g(1モル)を純水に溶解させ、容積を1L( $1000 \text{ cm}^3$ )として硝酸アルミニウム水溶液(1155g)を得た。室温(約 $25^\circ\text{C}$ )

）で、この硝酸アルミニウム水溶液 250 mL ( $250 \text{ cm}^3$ ) に上記で得た種晶スラリー 27.32 g ( $\alpha$  アルミナ粒子含有量は 5.46 g) を添加した。種晶粒子の使用量は、酸化物換算で、硝酸アルミニウムおよび種晶粒子の合計量に対して 30 質量%である。その後、同温度でアンモニア水溶液（濃度 25 質量%、和光純薬工業社製、特級）40 g をマイクロロータリーポンプにて約 2 g/分の滴加速度で滴下して水性混合物を得た。この水性混合物の pH は 4.1 であり、析出物（アルミニウム加水分解生成物）を含むスラリー状であった。この水性混合物を室温で一日放置したのち、真空乾燥機にて 20℃ で真空乾燥し、残渣を乳鉢で解砕して粉末混合物を得た。

#### 【0045】

得られた粉末混合物を大気中、アルミナ製坩堝に入れ、箱型電気炉で大気中、940℃ にて 3 時間焼成して、微粒  $\alpha$  アルミナを得た。この微粒  $\alpha$  アルミナの  $\alpha$  化率は 98% であり、BET 比表面積は  $15.8 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、平均一次粒子径は 50 nm であった。

#### 【0046】

##### 比較例 1

##### 〔微粒 $\alpha$ アルミナの製造〕

種晶スラリーの使用量を 15.94 g とした以外は実施例 1 と同様に操作して、粉末混合物を得た。種晶粒子の使用量は、酸化物換算で、硝酸アルミニウムおよび種晶粒子の合計量に対して 10 質量%である。

#### 【0047】

得られた粉末混合物を大気中、アルミナ製坩堝に入れ、箱型電気炉で大気中、950℃ にて 3 時間焼成して、微粒  $\alpha$  アルミナを得た。この微粒  $\alpha$  アルミナの  $\alpha$  化率は 98% であり、BET 比表面積は  $15.0 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、平均一次粒子径は 68 nm であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 より粒子径の小さい微粒  $\alpha$  アルミナを製造し得る方法を提供する。

【解決手段】  $\alpha$  アルミナ前駆体および種晶粒子を含み、種晶粒子の含有量が酸化物換算で  $\alpha$  アルミナ前駆体および種晶粒子の合計量 100 質量部あたり 25 質量部以上である粉末混合物を焼成して微粒  $\alpha$  アルミナを製造する。例えば  $\alpha$  アルミナ前駆体はアルミニウム加水分解生成物である。種晶粒子はコランダム型金属酸化物粒子である。粉末混合物は、水に  $\alpha$  アルミナ前駆体および種晶粒子が溶解または分散された水性混合物から水を除去して得る。600～1000℃で焼成する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 3 9 9 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 0 9 3 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名 住友化学工業株式会社